

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 132.728

Classification internationale



1.552.314 ✓

C 08 f

Composition de moulage thermoplastique à base d'un polymère résineux de méthacrylate de méthyle et d'un élastomère greffé.

Société dite : AMERICAN CYANAMID COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 18 décembre 1967, à 16^h 24^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 25 novembre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 1 du 3 janvier 1969.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 20 décembre 1966, sous le n° 603.167, aux noms de MM. Joseph Michael SCHMITT, Leo Augustine LANDERS et Joseph Francis TERNZI.)

(Brevet résultant de la transformation de la demande de 2^e addition à la demande de brevet déposée le 14 août 1963 [art. 5 de la loi du 27 janvier 1944].)

La présente invention concerne des compositions thermoplastiques perfectionnées qui se caractérisent par leur grande transparence (à la transmission de la lumière), leurs fortes températures de déformation à la chaleur, leur forte résistance au choc, leur coloration et leur brillant. Les compositions de moulage thermoplastiques de la présente invention sont formées à partir d'un polybutadiène greffé mélangé à un polymère résineux constitué de méthacrylate de méthyle, de styrène et de nitrile acrylique.

La préparation dans l'industrie de compositions thermoplastiques à partir de mélanges de polymères variés et de latex de caoutchoucs est bien connue. Ces compositions sont préparées par des procédés variés. D'autre part, on a mélangé des copolymères d'esters méthacryliques avec des latex de butadiène-styrène et de polybutadiène par des techniques variées et diverses. Bien que les compositions de la technique antérieure possèdent une forte résistance au choc ou une grande transparence etc., elles ne possèdent pas la combinaison unique de propriétés des compositions de la présente invention. En d'autres termes, si les compositions de la technique antérieure peuvent posséder individuellement une ou deux des propriétés précitées, elles ne présentent pas les autres propriétés et ne conviennent donc pas dans les applications pour lesquelles les compositions de la présente addition ont donné des résultats satisfaisants.

La présente invention concerne donc des compositions thermoplastiques perfectionnées qui se caractérisent par leur transparence, leur résistance au choc, leurs températures de déformation à la chaleur, leur coloration et leur brillant. Les com-

positions de moulage thermoplastiques de l'invention sont formées à partir de mélanges de (1) un polymère résineux constitué de méthacrylate de méthyle, de styrène et de nitrile acrylique et (2) un polybutadiène greffé sur ces monomères.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

La demanderesse a trouvé qu'on pouvait préparer les compositions de moulage thermoplastiques perfectionnées mentionnées ci-dessus par mélange d'un polymère résineux dur de méthacrylate de méthyle, de styrène et de nitrile acrylique avec un polybutadiène qu'on a greffé sur lesdits monomères, les concentrations de ces constituants dans chaque composant étant bien définies. Les compositions de l'invention ont des propriétés exceptionnelles, spécialement leur résistance au choc, leur coloration, leur transparence, leurs températures de déformation à la chaleur et leur brillant. Elles possèdent une forte résistance au choc, une dureté accrue et durable, une excellente résistance aux agents chimiques, un brillant exceptionnel, une température élevée de déformation à la chaleur, une transparence analogue à celle du verre et une faible coloration parasite, cette combinaison de propriétés n'existant pas dans des compositions de moulage analogues du commerce.

On prépare les compositions de la présente invention par mélange d'un polymère, lui-même formé par un mode opératoire quelconque connu, par exemple par polymérisation du méthacrylate de méthyle, du styrène et du nitrile acrylique en présence d'un catalyseur formant des radicaux libres comme le peroxyde de benzoyle et d'un régulateur de polymérisation, à une température d'environ 10 à 120 °C

En général, on peut utiliser des catalyseurs du type soluble à l'eau ou du type soluble dans les monomères en proportions allant d'environ 0,05 à 5,0 % en poids par rapport aux monomères mis en œuvre.

On peut également faire appel à des techniques de polymérisation en émulsion et on peut utiliser à cet effet un émulsifiant quelconque tel que les savons d'acides gras, les savons de résine, le laurylsulfate de sodium, les émulsifiants non-ioniques comme les alkylphénols polyéthoxylés, des composés tels que le dioctylsulfosuccinate de sodium, etc., en proportions allant d'environ 1 à 8 % de préférence 4 à 5 % du poids des monomères mis en œuvre.

On peut utiliser des régulateurs de polymérisation, tels que des composés organiques sulfurés, par exemple des thioacides, des mercaptans comme le benzylmercaptan, des mercaptans aliphatiques possédant au moins 6 atomes de carbone comme l'octylmercaptan, le dodécylmercaptan et le tert-dodécylmercaptan, des mélanges de mercaptans tels que ceux obtenus à partir de l'alcool laurylique, de la nitro-hydrazine, de composés aminés, du tétrachlorure de carbone, et tout autre modificateur ou régulateur de polymérisation bien connu. Cependant, on préfère les alkylmercaptans à faible solubilité dans l'eau comme les dodécylmercaptans, en proportions d'environ 0,01 à 5,0 % du poids des monomères mis en œuvre.

Le polymère ternaire doit contenir de 67 à 72 parties de méthacrylate de méthyle, de 18 à 22 parties de styrène et de 8 à 12 parties de nitrile acrylique si l'on veut, après mélange avec le caoutchouc greffé, parvenir aux propriétés mentionnées ci-dessus.

On peut également ajouter au polymère ternaire, après formation ou en cours de formation, des adjuvants tels que les stabilisants à la lumière, les stabilisants à la chaleur, les antioxydants, les lubrifiants, les plastifiants, les pigments, les matières de charge, les colorants et substances analogues sans affecter les propriétés exceptionnelles des compositions de l'invention.

Le polybutadiène greffé utilisé comme composant (2) dans les compositions de moulage est également préparé par une technique quelconque connue.

On doit greffer le polybutadiène avec environ 67 à 80 parties de méthacrylate de méthyle, 17 à 21 parties de styrène et 6 à 13 parties de nitrile acrylique pour obtenir après mélange avec le polymère des compositions possédant la combinaison unique de propriétés avantageuses revendiquée ci-dessus.

Le rapport polybutadiène/monomères doit être compris entre 2 : 1 et 3 : 1 et le polybutadiène doit représenter, dans les compositions finales, une proportion d'environ 5 à 30 %.

Le polymère ternaire et le polybutadiène greffé peuvent être mélangés ensemble par une technique quelconque connue, par exemple à l'aide d'un broyeur à boulets, de cylindres chauds, par mélange en émulsion, etc., pour former les compositions de l'invention.

Cependant, on préfère effectuer l'opération de mélange à partir d'un courant de chacun des composants sous une forme permettant un dosage exact de ces composants, à savoir une solution du polymère et un latex de caoutchouc, dans des proportions voulues pour arriver à la composition recherchée; les deux courants sont envoyés dans une extrudeuse provoquant également l'élimination des substances volatiles, où ils sont mélangés et extrudés, débarrassés de leurs composants volatils, en un court moment. Dans l'extrudeuse, le mélange est travaillé dans une chambre chauffée sous vide en sorte que des surfaces fraîches du mélange des polymères sont exposées rapidement et en continu au vide, ce qui provoque l'élimination du solvant monomère (et de l'eau lorsqu'on utilise le caoutchouc à l'état de latex) avant extrusion du produit. Dans l'extrudeuse par conséquent, il y a donc élimination des substances non-polymères contenues dans le mélange de la solution de résine et du latex ou dispersion de caoutchouc. L'appareil qui provoque simultanément l'extrusion et l'élimination des matières volatiles est un appareil connu dans le commerce et qui est constitué d'une chambre contenant une ou plusieurs vis qui présentent un jeu étroit avec la paroi et qui servent à mélanger la matière lors de son passage, et au moins une chambre à vide qui provoque l'élimination des composants volatils du mélange. Le travail de la matière sous le jeu étroit des vis provoque non seulement un mélange intime mais suscite également un dégagement de chaleur appréciable qui contribue à l'élimination des matières volatiles.

L'extrudeuse en question peut contenir une ou plusieurs sections reliées entre elles dont l'une au moins est sous vide. Dans un mode de traitement préféré, dans lequel la matière est travaillée pendant une durée totale d'environ 1 à 5 minutes, il existe deux sections sous vide. En plus des sections sous vide, l'extrudeuse peut contenir une section faisant suite aux sections sous vide et qui est à la pression atmosphérique, ce qui permet d'incorporer dans la composition et d'extruder avec la composition des modificateurs, plastifiants ou colorants variés, volatils ou non.

Les sections sous vide de l'extrudeuse spéciale sont chauffées à des températures d'environ 110 à 245 °C et maintenues sous une pression absolue d'environ 5 à 200 mm de mercure. De préférence, la température de l'appareil chauffé par section est maintenue entre 160 et 210 °C environ et le vide est de préférence maintenu entre 5 et 90 mm Hg.

TABLEAU I

Exemple n°	Polymère ternaire			Polybutadiène greffé			Caout- chouc	Rapport PB/M	Tempéra- ture défor- mation à la chaleur sous une charge de 18,5 kg/cm²	Indice de jaune	Coefficient de transmis- sion de la lumière	Résistance au choc Izod (sur entaille)	Brillant																		
	ST		parties	NA		parties																									
	parties	parties		parties	parties																										
1.....	72	18	10	80	17	3	5	2,5/1	79	18	85	0,033	82																		
2.....	67	22	11	76	20	4	20	2/1	77	20	85	0,163	71																		
3.....	72	20	8	78	21	1	"	3/1	76	20	87	0,158	72																		
4 comp.	76	18	6	80	17	3	"	2,5/1	75	20	70	0,131	70																		
5 comp.	60	26	14	72	21	7	"	"	75	24	72	0,141	71																		
6 comp.	67	25	8	74	25	1	"	"	76	18	78	0,125	74																		
7 comp.	72	15	13	80	13	7	"	"	"	22	75	0,131	73																		
8 comp.	67	18	15	76	15	9	"	"	75	25	82	0,136	71																		
9 comp.	72	24	4	80	20	0	"	"	72	20	76	0,060	70																		
Butadiène /styrène (71 : 29) greffé																															
<table><tr><th colspan="3">MM</th><th colspan="3">ST</th><th colspan="3">NA</th></tr><tr><th>parties</th><th>parties</th><th>parties</th><th>parties</th><th>parties</th><th>parties</th><th>parties</th><th>parties</th><th>parties</th></tr></table>														MM			ST			NA			parties	parties	parties	parties	parties	parties	parties	parties	parties
MM			ST			NA																									
parties	parties	parties	parties	parties	parties	parties	parties	parties																							
10 comp.	46	44	10	48	47	5	20	2,5/1	75	20	70	0,131	67																		
11 comp.	71	19	10	78	19	3	5	"	76	20	opaque	0,016	79																		
12.....	69	20	11	69*	20*	11*	5	2,5/1	80	20	85	0,058	89																		
13.....	69	20	11	69*	20*	11*	15	2,5/1	79	20	85	0,120	84																		
14.....	69	20	11	69*	20*	11*	10	2,5/1	80	20	85	0,071	87																		
15.....	69	20	11	69*	20*	11*	20	2,5/1	77	20	85	0,169	79																		

Nota = MM = Méthacrylate de méthyle.
ST = Styrène.
NA = Nitrile acrylique.
PB = Polybutadiène.
M = Monomères.
Comp. = Comparatif.
* = On a utilisé du polybutadiène greffé.

Nota = MM = Méthacrylate de méthyle.
ST = Styrène.
NA = Nitrite acrylique.
PB = Polybutadiène.
M = Monomère.
Comp. = Comparatif.
* = On a utilisé du polybutadiène greffé.

(pression absolue). Au moment où les deux courants sont introduits dans l'extrudeuse, l'augmentation de température provoque la volatilisation des constituants non-polymères. En même temps, du fait que l'extrudeuse est maintenue sous vide, ces substances volatiles sont évacuées de la matière polymère. On notera que le procédé de la présente invention ne concerne pas la polymérisation des deux composants de la nouvelle composition au stade de mélange, mais que le mélange dans l'extrudeuse concerne également l'élimination combinée des constituants volatils des deux composants. En fait, en raison de la rapidité de l'opération, le passage des composants dans l'extrudeuse ne provoque aucune polymérisation appréciable.

Comme indiqué ci-dessus, le courant de chacun des composants envoyé à l'extrudeuse peut se trouver sous forme d'une dispersion, d'une solution, d'une émulsion ou d'un latex contenant un solvant quelconque connu du polymère et du caoutchouc greffé. Parmi les solvants qui conviennent, on citera le benzène, le toluène, le xylène, les esters aliphatiques, le naphthalène, le tétrahydronaphtalène, le trichlorobenzène, le diméthylformamide et les solvants similaires.

On peut également utiliser l'un des monomères dont dérive la plus grande partie du polymère ternaire comme solvant à la fois du polymère ternaire et du polybutadiène greffé lorsque le caoutchouc est mélangé en solution et non sous forme de latex.

Dans l'extrudeuse spéciale, les composants volatils du mélange sont éliminés avec soin au cours du travail en raison de la chaleur provoquée par l'action mécanique de la vis d'extrudeuse sous vide. Cette technique permet d'améliorer dans une telle mesure la vitesse de diffusion qu'on élimine pratiquement 100 % des composants volatils indésirables, et qu'on obtient une composition de moulage possédant une forte résistance au choc et pratiquement exempte de toutes impuretés.

Les compositions de moulage de l'invention ont une température de déformation à la chaleur sous charge (18,5 kg/cm²) supérieure à 75 °C, un coefficient de transmission de la lumière d'au moins 85 %, un « indice de jaune » de 20 % ou moins, une résistance au choc Izod d'au moins 0,028 kgm/cm à 5 % de polybutadiène et d'au moins 0,152 kgm/cm à 20 % de polybutadiène, accompagnés d'un haut brillant.

Le coefficient de transmission de la lumière, l'indice de jaune et les valeurs de brillant sont ceux mesurés sur une feuille moulée solide de la composition de moulage à une épaisseur de 3,17 mm.

Ces propriétés permettent de transformer les com-

positions de l'invention par moulage en articles manufacturés impossibles à fabriquer antérieurement. Ainsi par exemple, les compositions de l'invention peuvent être transformées en articles moulés par soufflage, moulés par compression, formés sous vide, utilisables pour le magasinage ou le transport de nombreux produits industriels, commerciaux ou ménagers.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter, dans ces exemples, les indications de parties et de pour cent s'entendent en poids, sauf indication contraire.

Dans une série d'essais, on a fait varier les concentrations du méthacrylate de méthyle, du styrène et du nitrile acrylique à la fois dans le polymère ternaire et dans le caoutchouc greffé. Les résultats des essais sont rapportés dans le tableau I ci-après.

(Voir tableau, page 3)

RÉSUMÉ

Nouvelle composition de moulage présentant une température de déformation à la chaleur sous charge (18,5 kg/cm²) supérieure à 75 °C environ, un coefficient de transmission de la lumière d'au moins 85 % environ, un indice de jaune de 20 % ou inférieur, une résistance au choc Izod d'au moins 0,027 kgm/cm à 5 % de caoutchouc et d'au moins 0,152 kgm/cm à 20 % de caoutchouc et un haut brillant, remarquable notamment par les points suivants pris isolément ou en combinaisons diverses :

1° La composition est constituée par un mélange physique de (A) 70 à 80 % d'un copolymère ternaire résineux dur composé d'environ 67 à 72 parties de méthacrylate de méthyle, 18 à 22 parties de styrène et 8 à 12 parties de nitrile acrylique et de (B) 5 à 30 % d'un polybutadiène greffé avec environ 67 à 80 parties de méthacrylate de méthyle, 17 à 21 parties de styrène et 6 à 13 parties de nitrile acrylique, le rapport polybutadiène/monomères du composant (B) étant compris entre 2 : 1 et 3 : 1 environ ;

2° Le composant (A) est un polymère ternaire de 69 parties de méthacrylate de méthyle, 20 parties de styrène et 11 parties de nitrile acrylique et le composant (B) est un polybutadiène greffé avec 69 parties de méthacrylate de méthyle, 20 parties de styrène et 11 parties de nitrile acrylique.

Société dite :
AMERICAN CYANAMID COMPANY

Par procuration :
Cabinet BEAU DE LOMÉNIE